Die Triglyceride

und die

Grundlagen der refractometrischen Butteruntersuchung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt

und mit den beigefügten Thesen öffentlich zu vertheidigen

am 24. Juni 1901

von

Johannes von Velsen

in Bonn-Poppelsdorf.

Opponenten:

Die Herren Apotheker und approbirten Nahrungsmittel-Chemiker

Dr. phil. A. Gronover,

Dr. phil. E. Mannheim,

Dr. phil. Th. Schumacher.

AGRIC. LIBRARY

Bonn,

Universitäts-Buchdruckerei von Carl Georgi.

1901.

Meiner lieben Gattin

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548103_0062

Einleitung.

Die „amtliche Anweisung zur Untersuchung von Butter, Margarine u. s. w.“ [1]) schreibt die refractometrische Prüfung der Butter mit Hülfe des Zeiss'schen Butterrefractometers als eine Methode der Vorprüfung vor.

Die Anwendbarkeit der refraktometrischen Untersuchungsmethoden zur Unterscheidung von Butter und Margarine waren aber bisher ausschliesslich durch Untersuchung dieser Fette selbst geprüft worden. Nun sind aber bekanntermassen sowohl Butterfett wie Margarinefett Gemische von Triglyceriden der Essigsäurereihe, Oelsäurereihe u. s. w. Ueber das Brechungsvermögen dieser, die fraglichen Fette zusammensetzenden chemischreinen Triglyceride selbst, lagen bisher Untersuchungen nicht vor, ja die Mehrzahl dieser Triglyceride war bisher im chemisch reinen Zustande noch nicht bekannt geworden.

Aus diesen Gesichtspunkten schlug mir daher Herr Professor Dr. A. Partheil vor, eine geeignete Darstellungsmethode für die Triglyceride auszuforschen, welche dieselben mit Sicherheit im chemischreinem Zustande voraussehen liess. Diese chemischreinen Triglyceride sollten dann rücksichtlich ihres Brechungsvermögens studiert werden, um so die

1) Rundschreiben des Reichskanzlers (Reichsamt des Innern) vom 28. Aug. 1897; Anlage B. Veröffentl. Kaiserl. Gesundheitsamt 1897. 750.

wissenschaftliche Grundlage für die refractometrische Butteruntersuchung zu schaffen.

Der erste, der auf die Verwendbarkeit der Refractionsbestimmung zur Unterscheidung von Butter und Kunstbutter hinwies, war, soviel man weiss, Alexander Müller[1]). „Da es keinem Zweifel unterliegt, dass die charakteristischen Fette der reinen Butter, die Glyceride der niedrigen Fettsäuren einen wesentlich niedrigeren Brechungscoëfficienten besitzen, als die Glyceride mit höherem Moleculargewicht", so glaubte er, dass sich das durch Auskrystallisieren bei bestimmter Temperatur gewonnene „Butteröl" besonders für die Untersuchung im Abbé'schen Refractometer eignen würde; er selbst hat zwar die Frage nicht experimentell geprüft, wohl aber die Anregung zu Untersuchungen über den Gegenstand gegeben. Die in der Folgezeit veröffentlichten Arbeiten über die Refraction von Fetten und Oelen beziehen sich wesentlich auf drei Typen von Refractometern. Amagat und Jean[2]) arbeiteten mit ihrem *Oleorefractometer* und empfahlen dasselbe für die Prüfung von fetten Oelen, von Harz- und Mineralölen, von Butter und Kunstbutter. Ihnen schliesst sich Ellinger[3]) an, der auch beobachtete, dass das Brechungsvermögen des Butterfettes im Herbst zunimmt, um im letzten Teile des Jahres wieder abzunehmen. Lobry de Bruyn und van Leent[4]), besonders aber Violette[5]) er-

1) Arch. der Pharm. 1886, 224, 210.
2) Compt. Rend. 109, 616.
3) J. pr. Chem. **44**, 157.
4) Chem. Ztg. Rep. 1891, 72.
5) Chem. Ztg. 1891, 1203 u. 1894, 639.

hielten mehr oder minder starke Abweichungen von den Zahlen von Jean und Amagat, und halten die Leistungsfähigkeit des Oleorefractometers für erheblich geringer als diese. Das Pulfrich'sche *Refractometer* empfiehlt Thoerner[1]) für die Fettanalyse; auch Biel[2]) hat zahlreiche Messungen von Oelen damit ausgeführt. Den dritten Typus bildet das Abbé'sche *Refractometer*, von dem das Zeiss'sche *Butterrefractometer* eine Abart ist, die sich durch die leichte Regulierbarkeit der Beobachtungstemperatur vorteilhaft unterscheidet und unter Mitwirkung von Wollny und Pulfrich aus demselben entstanden ist.

Unmittelbar an Alexander Müller's Notiz knüpft Skalweit[3]) an und empfiehlt die Methode als sehr brauchbar, wenn auch ein abschliessendes Urteil erst gefällt werden könne, wenn eine erheblich grosse Zahl Untersuchungen von Butterproben verschiedenster Herkunft ausgeführt sei. Im gleichen Jahre haben auch auf Veranlassung Sell's Leone und Longi[4]) die Refraction von Olivenöl, Sesamöl und Baumwollöl untersucht. Für derartige Zwecke haben dann ferner Strohmer[5]) und Marpmann[6]) das Abbé'sche Instrument empfohlen. Das Zeiss'sche Butterrefractometer ist ausser von Wollny, von Annacker[7]) als ein vorzügliches „Selektionsinstrument" empfohlen, mit

1) Ebenda 1154.
2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1891, 1. 17.
3) Rep. analyt. Chem. 1886, 181. 235.
4) Gazz. chim. **16**, 393.
5) Zeitschr. Zuckerindustr. 1889, 189.
6) Pharm. Centralhalle 1892, 209.
7) Zeitschr. angew. Chem. 1893, 252.

dessen Hülfe man in einer Stunde 20—30 Butterproben prüfen könne. In ähnlichem Sinne äussern sich Mansfeld[1]) Besana[2]) Delaite[3]) Farnsteiner[4]) und andere. Hefelmann[5]) hält es sogar für geeignet, von Laien bei der polizeilichen Buttercontrolle angewendet zu werden, eine Meinung, der ich mich ebensowenig wie Halenke[6]) und Farnsteiner anschliessen möchte. Im Einklang mit diesen Ergebnissen schreibt denn auch die „Amtliche Anweisung zur Untersuchung von Butter, Margarine u. s. w.“[7]) die refractometrische Prüfung der Butter mit Hülfe des Zeiss'schen Butterrefractometers als eine Methode der Vorprüfung vor.

Hinsichtlich der Höchstgrenze für die Refractometeranzeige, bei deren Ueberschreitung also die Butter als verdächtig anzusehen wäre und einer eingehenden Analyse unterworfen werden müsste, weichen die Angaben der verschiedenen Autoren etwas von einander ab.

Während Wollny dafür bei 25° C. = 52,5 setzt,
nehmen an Halenke „ „ 51,
„ „ Mansfed „ „ 52,
„ „ Farnsteiner „ 53,5.

Wollny hat bekanntlich die Ausführung der praktischen, refractometrischen Butterprüfung durch die Konstruction des *Wollnythermometers* erheblich

1) Forschungsber. **1**, 68.
2) Staz. sperim. 1894, 26, 601.
3) Chem. Ztg. Rep. 1895, 57.
4) Hamburger Berichte 1896, 60.
5) Pharm. Centralhalle 1895, 467.
6) Forschungsber. **1**, 467.
7) Siehe Seite 5.

vereinfacht, eines Thermometers, auf dessen Scala statt der Temperaturgrade die diesen entsprechenden Höchstzahlen für die Refractometeranzeigen aufgetragen sind, und zwar links für Butterfett, rechts für Schweineschmalz. Farnsteiner[1]) findet, dass das Wollny-thermometer für die Hamburger Butterverhältnisse nicht brauchbar sei, ohne dabei in prinzipiellen Gegensatz zu Wollny zu treten, dessen Untersuchungen zu der Grenzzahl 54 geführt hatten. Er setzt nur darum die Grenzzahl auf 52,5 zurück, um mit Sicherheit auszuschliessen, dass eine gefälschte Butterprobe der näheren Untersuchung entgeht.

Das Studium der Refraction des Butterfettes hat aber auch in anderer Beziehung interessante Ergebnisse zu Tage gefördert. Zunächst hat sich gezeigt, dass die Vermutung von A. Müller und von Skalweit irrig war, dass die Refraction des Butterfettes in offensichtlicher Beziehung desselben zu seinem hohen Gehalt an Triglyceriden niederer Fettsäuren stehe. Vielmehr zeigten Hefelmann und unabhängig davon Halenke, dass ein Parallelismus zwischen der *Reichert-Meissl'schen Zahl* und der *Refraction* nicht besteht. Wohl aber fand man, dass *mit der Hübl'schen Jodzahl die Refraction wächst*, so dass Hefelmann zu der Vermutung geführt wurde, dass die Refraction auch ein Mass zu sein scheine für den Gehalt des Butterfettes an ungesättigten Verbindungen. Die beiden Ergebnisse werden u. a. auch von Beckurts und Heiler[2]) bestätigt. Diese Forscher wollen aber auch einen

1) Hamburger Ber. 1897, 27.

2) Archiv der Pharm. 233, 423.

Parallelismus zwischen der *Reichert-Meissl'schen Zahl* und dem *Temperaturcoëfficienten* für die Refraction beobachtet haben.

Die besprochenen Ergebnisse sind abgeleitet von Untersuchungen, welche mit Butterfett und mit Kunstbutterfett ausgeführt worden sind. Beide Fette bestehen aus Gemischen einer Anzahl von Glyceriden. Um die obigen empirisch gefundenen Gesetzmässigkeiten auf ihre wissenschaftlichen Grundlagen prüfen zu können, war es nötig, die Brechungsindices der reinen Triglyceride zu bestimmen. Bei der Schwierigkeit, aus den naturellen Fetten die einzelnen Componenten derart zu isolieren, dass sie thatsächlich chemisch reine Körper darstellen, zog ich es vor, auf synthetischem Wege mein Material darzustellen. Ich wählte, um ganz sicher von Mono- und Diglyceriden freie Triglyceride zu erhalten, die Methode der Darstellung aus Allyltribromid und den Silbersalzen der betreffenden Säuren. Bei Gegenwart von Xylol geht die Reaction leicht und vollständig von statten.

Kürzlich hat L. T. C. Scheij[1]) die Brechungsindices einer Reihe von Triglyceriden gesättigter, einbasischer Säuren mit grader Zahl von Kohlenstoffatomen mitgeteilt, welche er durch Erhitzen von Glycerin mit den Säuren im Vacuum erhalten hatte. Seine Ergebnisse stimmen mit den meinigen teilweise überein, zum Teil bilden sie eine willkommene Bestätigung und Ergänzung meiner Arbeit.

Ich habe sodann mit Hülfe der beobachteten Brechungsindices die Frage geprüft, ob die oben er-

1) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **18**, 169.

wähnten drei Gesetzmässigkeiten sich an der Hand derselben erklären lassen. Dabei ergab sich ohne weiteres, dass ich mit wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refractometeranzeige erwarten muss, dass aber durch das Ansteigen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refractionsänderungen bewirkt werden können, dass diese durch die Veränderungen im Oleingehalt verdeckt werden. Soweit stimmen Theorie und Praxis überein. Anders ist es hinsichtlich des Parallelismus, der zwischen der Reichert-Meissl'schen Zahl und dem Temperaturcoëfficienten beobachtet sein soll. Da die Temperaturcoëfficienten für die von mir untersuchten Triglyceride nahezu übereinstimmen, darf man wohl schliessen, dass auch die Zwischenglieder, welche ich nicht untersucht habe, nicht erheblich andere Temperaturcoëfficienten besitzen werden. Gemische aus Palmitin-Olein-Stearin mit wechselnden Mengen Butyrin zeigten ebenfalls nahezu denselben Temperaturcoëfficienten. Bei einer Anzahl von naturellen Butterproben gelangte ich zu demselben Ergebnis, das ich nach dem Vorstehenden erwarten durfte. Ich habe diese Versuche auch auf einige fette Oele ausgedehnt.

Bei der Untersuchung von Triglyceridgemischen, welche in dem Verhältnis hergestellt waren, wie Benedict und Ulzer [1]) die Zusammensetzung des Butterfettes angeben, machte ich die Beobachtung, dass diese Gemische bereits bei Temperaturen erstarrten, welche etwa 10° höher lagen, als der Erstarrungspunkt des

1) Benedict-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten. III. Aufl. 1897; S. 545.

Butterfettes. Ich neige daher zu der Ansicht, dass das Butterfett wesentlich anders zusammengesetzt ist, als bisher fast unbestritten angenommen wurde. Durch fractionirte Destillation im Vacuum konnte ich aus den nicht flüchtigen Buttersäuren etwa 7 % einer Fraction gewinnen, welche die Refraction der Myristinsäure besass. Hat doch auch kürzlich C. A. Browne jr.[1]) im Butterfett 10,44 % Myristin und nur 1,91 % Stearin gefunden, während Koefoed[2]) sogar 20,13 % Myristinsäure als Glycerid in einem Butterfette fand, neben derselben geringen Menge von Stearin, wie Browne. Mischt man nun Palmitin, Olein, Myristin und Butyrin etwa in dem Verhältnis, wie es Browne fand, so zeigt das Gemisch ebenfalls noch einen erheblich höheren Erstarrungspunkt als naturelles Butterfett. Möglich ist es, dass das Fehlen der Glyceride der Capron-, Capryl- und Caprinsäure, die mir nicht zur Verfügung standen, diesen Unterschied bedingt; aber die Möglichkeit ist auch nicht ausgeschlossen, dass die Forscher recht haben, welche in dem Butterfett die Existenz gemischter Triglyceride annehmen. Für diese Annahme scheint mir besonders der Umstand zu sprechen, dass das Tributyrin intensiv bitter schmeckt und selbst in kleiner Menge Fetten zugesetzt, diesen einen bitteren Geschmack verleiht. Ferner ist Tributyrin in Wasser einigermassen schwer löslich; aus dem Butterfett aber lässt sich mit Wasser kein Butyrin ausziehen.

1) Journ. Am. Chem. Soc. **21**, 807.

2) Bull. de l'Acad. Roy. Danoise 1891; nach Browne a. a. O.

Experimenteller Teil.

Triacetin. $C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$.

Meine erste Aufgabe war, zu ermitteln, auf welchem Wege ich am bequemsten und sichersten in den Besitz chemischreiner Triglyceride gelangen könnte. Für diese Vorarbeiten schien mir das Triacetin besonders geeignet, das zwar im Butterfett nicht vorkommt, aber als Anfangsglied der Acyline mit gesättigten Fettsäuren immerhin einiges Interesse bot; vor allem aber lockte mich dazu der billige Preis der reinen Essigsäure.

Ich begann mit der Darstellung von Allylacetat nach der Methode von Cahours und Hofmann[1]) aus Allyljodid und Silberacetat. Der Ester wurde in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Brom behandelt, und der 2—3-Dibrompropylester mit Essigsäure und Silberacetat 12 Stunden im Oelbade im Druckrohr auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Aether ausgezogen und im Vacuum mehrfach fractioniert. Die Ausbeuten befriedigten weder in Bezug auf Menge, noch auf Reinheit. Es wurde daher nach Michael und Norton[2]) aus Allylalkohol und Brom in Schwefelkohlenstofflösung β-Dibromhydrin dargestellt, dieses nach Aschan[3]) mittels Essigsäureanhydrid in das Aceto-β-Dibromhydrin übergeführt und der Essigester wie oben mit Silberacetat behan-

1) Ann. Chem. Pharm. **102**, 295.

2) Am. Chem. Journ. **2**, 18.

3) Ber. **23**, 1827.

delt. Die Ausbeuten waren hier etwas besser, aber auch aus diesem Product konnte keine Fraction gewonnen werden, welche eine scharf bestimmende Verseifungszahl besessen hätte. Es wurde daher versucht, das Triacetin nach dem von A. C. Geitel[1]) angegebenen Verfahren zu reinigen. Es wurde zu diesem Zweck in Benzol gelöst, die Lösung mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Chlorcalcium getrocknet, von Benzol befreit und fractioniert. Das Triacetin siedete, entsprechend der Angabe von Geitel, unter 40 mm Druck bei 172°, verbrauchte aber bei der Bestimmung der Verseifungszahl stets 2—3% zu wenig an KOH. Die Reinigungsmethode wurde vielfach wiederholt, später dabei das Benzol durch Chloroform ersetzt, indessen das Ergebnis blieb dasselbe. Auch mit von „Kahlbaum“ bezogenem Acetin gelangte ich zu keinem anderen Ergebnis, ohne dass ich eine Erklärung geben könnte, weshalb mich die Methode nicht zum Ziele führte, nach welcher Geitel so leicht zu reinem Triacetin gelangte.

Schliesslich versuchte ich, das Triacetin mittels einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Aether (−95°) zum Krystallisieren zu bringen; es entstand jedoch nur eine gelatinöse Masse.

Mein reinstes, mittels Benzol gereinigtes Triacetin lieferte bei Natriumlicht folgende Refractometerablesungen:

bei 15° = 13,6
„ 22° = 10,4
„ 25° = 8,5

1) J. pr. Chem. [2], 55. 417.

bei 30° = 6,0

„ 41° = 0.

Daraus berechnet sich bei 15°

$n_D = 1{,}4328$, und da nach Geitel

$d^{15} = 1{,}1006$ ist, $M_D = 218 \frac{0{,}4328}{1{,}1606} = 81{,}3$.

Nach der Formel: $M_D = p \frac{(n-1)}{d}$.

Nach den von Zecchini für Natriumlicht berechneten Atomrefractionen berechnet sich $M_D = 9 . 4{,}71 + 14 . 1{,}47 + 3 . 2{,}65 + 3 . 3{,}33 = 80{,}91$.

Der Temperaturcoëfficient berechnet sich aus obigen Ablesungen = 0,52°.

Tributyrin. $C_3H_5(O.C_4H_7O)_3$.

Das Tributyrin hat unter den Triglyceriden als hervorragender Bestandteil der Butter schon seit vielen Jahren das Interesse vieler Chemiker wachgerufen. Chevreul[1]) beschrieb am 14. Juni 1819 in einer Abhandlung, dass er eine neutrale Substanz mittels Alkohols aus dem Teile der Butter abgeschieden habe, der bei 19° flüssig geblieben sei. Er gab ihr den Namen Butyrine, von Butyrum, Butter abgeleitet, weil er darin die Bestandteile des wohlriechenden Prinzips der Butter zu erkennen glaubte. Chevreul berichtete ferner, dass diese Flüssigkeit bei 19° leicht flüssig sei und bei 0° erstarre und ein specif. Gewicht = 0,908 habe. Sie sei meist gelb gefärbt und habe den Geruch der warmen Butter. In Wasser sei sie unlöslich.

1) Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale. (Par. 1823) Chapitre XVI, p. 192—194.

Würde eine schwachalkoholische Lösung derselben destilliert, so reagiere das Destillat sauer. Dieses Butyrin sei leicht mit Alkali verseifbar, indem nicht nur Buttersäure, sondern auch neben Glycerin Margarin- und Oelsäure sich abspalte. Hieraus schloss Chevreul, dass es nicht rein wäre.

Ferner haben Pelouze und Gélis[1]) ein unreines Butyrin erhalten, indem sie auf ein Gemisch von Buttersäure und Glycerin gasförmige Salzsäure oder concentrierte Schwefelsäure einwirken liessen.

Es war dies der erste Versuch zur Darstellung künstlicher Fette.

M. Berthelot[2]) stellte 1854 das Tributyrin dar, indem er das Dibutyrin, welches er durch Erhitzen von Buttersäure mit Glycerin erhalten hatte, mit dem 10—15 fachen seines Gewichtes an Buttersäure 4 Stunden lang auf 240° erhitzte. Den Säureüberschuss neutralisierte er durch Alkali und extrahierte das Tributyrin durch Aether.

Dieses Tributyrin war eine neutrale Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht betrug 1,056 bei 8°. Es hatte einen eigentümlichen Geruch und einen scharfen, dann bitteren Geschmack.

Auch M. Lebedeff[3]) hat ein synthetisches Tributyrin hergestellt, indem er Glycerin mit 3 Molekülen Buttersäure 60 Stunden lang in einem Kolben erhitzte, auf welchem ein langes und breites Rohr senk-

1) Nouv. Ann. d. Chim. et de Phys. **10**, p. 455.
2) Ann. d. Chim. et de Phys. (3) **41**, p. 261 (1854).
3) Z. f. physiol. Chem. **6**, p. 150 (1882).

recht angebracht war, um zu verhindern, dass die Temperatur zu hoch wird, und gleichzeitig das gebildete Wasser entweichen lässt. Durch Destillation oder durch Waschen mit einer Sodalösung entfernte er die überschüssige Säure und destillierte den Rückstand, für welchen er als Siedepunkt 295° und das spezif. Gewicht 1,052 bei 22° feststellte. Der Unterschied zwischen seinem Präparat und demjenigen von M. Berthelot besteht einzig darin, dass jenes destilliert werden konnte, während Berthelot das seinige als nicht destillierbar bezeichnet. Indessen erwähnt er, dass sein Präparat nach Acrolein roch, welches er durch einen Strom trockener Kohlensäure im Wasserbade zu entfernen versuchte. Die Resultate seiner Analysen, mit welchen er die Reinheit seines Tributyrins beweisen wollte, enthalten Rechenfehler, insofern er ungefähr 1 % Kohlenstoff weniger gefunden hatte, als die Theorie verlangt; während, wenn sein Tributyrin 20 % Dibutyrin enthalten hätte, der Gehalt an Kohlenstoff des Gemisches nur um ½ % geringer gewesen wäre. Das Ergebnis der Verseifung war nicht besser, denn es wurden 2 % Ba zu wenig gefunden.

M. L. T. C. Scheij[1]) erhitzte zunächst Glycerin mit einem Ueberschuss von Buttersäure in einem Kolben, auf welchem ein gebogenes Glasrohr angebracht war, um den Abfluss des gebildeten Wassers zu ermöglichen. Das Produkt wurde alsdann im Vacuum von 10 mm D destilliert, indem zunächst dasjenige gesammelt wurde, was bis 170° überging.

1) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas 18, p. 190.

Darauf wurden noch 5 Fraktionen gesammelt, deren specif. Gewicht bei 20° folgendes war.

Siedepunkt bei 10mm D:	d_4^{20}:
170°—175°	1,0480
175°—177°	1,0430
177°—180°	1,0401
180°—181°	1,0369
182°	1,0361

Hierbei bemerkte er, dass in dem Maasse der Siedepunkt stieg, als das specifische Gewicht sich verringerte. Auch bei den folgenden höheren Siedepunkten fand er diese Erscheinung bestätigt.

Siedepunkt bei 10mm D:	d_4^{20}:
183°—184°	1,0346
184°—185°	1,0335
185°—186°	1,0329
186°	1,0325

Hieraus schloss Scheij, wie er auch nachher mit Recht bestätigt fand, dass mit der Abnahme des specifischen Gewichtes das Product an Tributyringehalt zunehmen müsste. Er versuchte nun, um diesen Beweis zu liefern, eine Einwirkung von Buttersäure-Anhydrid auf die verschiedenen Fractionsproducte zu erzielen, wodurch im allgemeinen auch das specif. Gewicht verringert wurde. Es musste mithin das Product das reinste Tributyrin sein, meinte Scheij, auf welches das Anhydrid ohne Einwirkung geblieben sei. Um das Anhydrid zur Einwirkung zu bringen, hat er einmal Zinkchlorid, ein anderes Mal Natriumbutyrat der Mischung zugesetzt. Letzterem Verfahren gab er den Vorzug, weil er dabei sicherer ging, dass die Destillate nicht verunreinigt wurden, und auch, weil die Trennung

des Tributyrins einfacher war. Er erhitzte die verschiedenen Destillationsprodukte des gewonnenen Tributyrins mit einem grossen Ueberschuss von Anhydrid, welchem ein Fünftel Natriumbutyrat beigemengt war, unter Umrühren der Masse bis auf 200° einige Minuten lang. Dann destillierte er das Anhydrid im Vacuum ab und entzog dem Rückstande durch Aether das Tributyrin. Dieses wurde schliesslich im Vacuum destilliert.

Während bei allen übrigen Fractionsprodukten bei dieser Behandlung das specifische Gewicht leichter wurde, veränderte sich das Destillat vom specif. Gewicht 1,0324, von welchem 15,5 gr mit 35 gr Anhydrid und 6,2 gr Natriumbutyrat behandelt wurden, durchaus nicht.

Von diesem Tributyrin setzte er die Eigenschaften fest.

Scheij berichtet von seinem vermeintlichen Reinprodukt, dass es eine farblose Flüssigkeit sei, welche keinen oder kaum bemerkbaren Geruch und einen stark bitteren Geschmack habe. Bei einer Temperatur von minus 60°—70° bleibt es noch flüssig. Es ist unlöslich oder fast unlöslich in Wasser, löslich und zwar sehr leicht in absolutem Alkohol, Aether Chloroform und Petroläther, ebenso in 85% Alkohol.

$$d\,\frac{20}{4} = 1{,}0324;\ n\,\frac{20}{D} = 1{,}43587.$$

$$d\,\frac{40}{4} = 1{,}0143;\ n\,\frac{40}{D} = 1{,}42785.$$

$$d\,\frac{60}{4} = 0{,}9963;\ n\,\frac{60}{D} = 1{,}42015.$$

Nach meiner Erfahrung leistet das specifische Gewicht allein nicht die Bürgschaft für die völlige Reinheit eines chemischen Körpers, deshalb vermisse ich in der sonst so hervorragenden Scheij'schen Ar-

beit die wirkliche Begründung für die Reinheit seiner Produkte — die Analyse: 1) die Elementaranalyse und 2) die Verseifungszahlen.

Weil mich vorstehende Scheij'sche Arbeit sehr interessierte, konnte ich nicht umhin, etwas näher im vorliegenden Bericht auf dieselbe einzugehen, als auf die Mitteilung der zuerst erwähnten Autoren.

Von mir wurde das Tributyrin aus Silberbutyrat und Allyltribromid bei Gegenwart von Xylol in der Weise hergestellt, wie es im Folgenden bei dem Trilaurin ausführlich beschrieben worden ist, nur dass die Verdunstungsrückstände der Aetherauszüge im Vacuum fraktioniert wurden. Dabei habe ich aber bisher noch keine Fraction erhalten, welche bei der Verseifung völlig scharfe Analysenzahlen gegeben hätte. Ich halte daher weder meine noch Scheij's Zahlen für ganz sicher.

Ich beobachtete bei 40^0 = 14,5 Refr.-Grade
„ 45^0 = 12 „ „
„ 50^0 = 9,7 „ „
„ 55^0 = 7 „ „
„ 60^0 = 5 „ „
„ 68^0 = 0 „ „

Daraus ergiebt sich der Temperaturcoëfficient 0,514 und, wenn nach Lebedeff[1]) das specif. Gewicht des Tributyrins bei $22^0 = 1{,}052$ ist, $M_D = 127{,}2$.

Nach Zecchini würde $M_D = 126{,}8$ sich ergeben.

Scheij fand:

$d\ ^{20}_{4} = 1{,}0324$

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. **6**, 150.

$d\,\frac{40}{4} = 1{,}0143$

$d\,\frac{60}{4} = 0{,}9963$

$n_D^{20} = 1{,}43587$ daraus $M_D = 127{,}47.$

$n_D^{40} = 1{,}42785$ „ „ $= 127{,}38.$

$n_D^{60} = 1{,}42015$ „ „ $= 127{,}35.$

Das von mir dargestellte Tributyrin hatte dieselben Eigenschaften, wie das von Scheij hergestellte Product. Ich stehe deshalb davon ab, dieselben nochmals an dieser Stelle zu wiederholen.

Trilaurin. $C_3H_5(O.C_{12}H_{23}O)_3$.

Das Triiaurin ist aus dem Oele der Lorbeeren gewonnen worden.

Bonastre soll dasselbe als erster hergestellt haben, jedoch kam Marsson[1]), welcher die Versuche desselben wiederholte, nicht zum Ziel. Indessen erhielt er vermittels siedenden Alkohols einen krystallinischen Körper, welcher sehr wenig in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in Aether löslich war und zwischen 44° und 45° schmolz. Er nannte ihn Laurostearin. Drei Jahre später untersuchte Sthamer[2]) das fette Oel der Pichurimbohne. Er extrahierte durch siedenden Alkohol eine krystallinische Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aether-Weingeist geruchlose Nadeln darstellten und bei 45°—46° schmolzen. Er nannte diese Pichurim-Talc und hielt dieses identisch mit dem Marssonschen Laurostearin. Viel später stellten Louguinine[3]) und schliesslich

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. **41**, p. 330 (1842).

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. **53**, p. 390 (1845).

3) Ann. d. Chim. et de Phys. (6) **11**, p. 224 (1887).

Stohmann und Langbein[1]) das Laurin sowohl direkt aus den Lorbeerfrüchten, wie aus dem Lorbeeröl dar. Ersterer fand den Schmelzpunkt zwischen 44,2° und 44,4°, letzterer zwischen 45° und 46°.

Scheij[2]) stellte das Trilaurin nach dem von ihm beim Kapitel „Tributyrin" näher beschriebenem Verfahren her. Er stellte den Schmelzpunkt auf 46,4° fest, nachdem das Trilaurin mehrere Male in Petroläther gelöst und umkrystallisiert war.

Zur Darstellung des Trilaurins versuchte ich zunächst in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des Triacetins, Laurinsäureallylester durch Einwirkung von Brom in den Laurinsäuredibrompropylester überzuführen in der Absicht, diesen dann mit laurinsaurem Silber reagieren zu lassen. Gleiche Moleküle laurinsaures Silber und Allyljodid wurden zu dem Ende in einer Druckflasche 6 Stunden in einem Kochsalzbade, das bei etwa 104° siedete, erhitzt, der Ester dem erkalteten Reactionsproduct mit Aether entzogen und fractioniert. Er ging bei 285° als farblose Flüssigkeit über, welche schon bei Zimmertemperatur zu einer farblosen, eisartigen Masse erstarrte. In Aether gelöst wurde das Allyllaurinat mit der berechneten Menge Brom in Reaction versetzt und dadurch in den Laurinsäure-α-β-Dibrompropylester übergeführt. Der Ester selbst ist bei 11 mm D noch nicht unzersetzt destillirbar. Erst bei 1,5 mm D ging er bei 195° unzersetzt über. Er bildet eine farblose, starklichtbrechende, schwere Flüssigkeit, welche bei Zimmertemperatur alsbald zu einer farblosen, eisartigen Masse erstarrt.

1) J. f. pract. Chem. N. F. **42**, p. 366 (1890).

2) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **18**, p. 195.

Der Bromgehalt wurde nach Carius bestimmt. 0,2425 gr Substanz lieferten 0,1335 gr Silber (aus AgBr mittels Wasserstoff reduciert).

Berechnet für $C_{15}H_{28}Br_2O_2$	Gefunden:
Br = 40 %	40,01 %

Die Ausbeuten an Ester waren aber derartig bescheiden, dass ich von einer weiteren Verarbeitung Abstand nahm und zur Darstellung des Trilaurins aus Allyltribomid und laurinsaurem Silber überging.

Die Methode hat mir in der folgenden Fassung nicht nur für das Trilaurin, sondern auch für die anderen Triglyceride der hochmolekularen Fettsäuren befriedigende Ergebnisse geliefert:

50 gr Laurinsäure wurden in einem Liter Alkohol gelöst, mit Phenolphtalein versetzt und nun alkoholische Kalilauge bis zur Rötung hinzugefügt. Dann wurde die berechnete Menge Silbernitrat in möglichst wenig Wasser gelöst, mit einem Liter heissen Alkohols verdünnt und unter Umrühren langsam der Kaliumlaurinatlösung zugesetzt. Der weisse, gelatinöse Niederschlag des Silberlaurinats wurde am anderen Tage auf einer Nutsche abgesogen, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und auf Thonteller, zuletzt im Exsiccator getrocknet. Das feinzerriebene Silbersalz wurde dann mit etwas mehr, als der berechneten Menge Tribromhydrin im Porzellanmörser gemischt und soviel Xylol untergeknetet, dass ein dicker, gleichmässiger Teig entstand. Diese Masse wurde in einen lang- und weithalsigen Rundkolben von 100—150 ccm In-

halt gebracht. Mehr wie 20 gr Silbersalz für eine Reaction zu verbrauchen, ist unzweckmässig. Der Kolben trug ein etwa 5 mm weites, rechtwinklig gebogenes Rohr, das mit einem Kühler so verbunden war, dass der Kolben bequem geschüttelt und erforderlichen Falles rasch vom Kühler entfernt werden konnte. Das Kölbchen wurde nun in ein tiefes Valvolinölbad derartig eingesenkt, dass es bis fast zum Rande sich im Oel befand. Nun wurde zunächst langsam bis auf 140°—150° erwärmt. Von Zeit zu Zeit wurde der Inhalt des Kölbchens kräftig durchgeschüttelt. Als der grösste Teil des Xylols abdestilliert war, wurde weiter bis auf 181°—184° erhitzt und dabei alle fünf bis zehn Minuten das Kölbchen kräftig durchgeschüttelt. Nach Verlauf von einer Stunde hatte der Kolbeninhalt die Farbe des Bromsilbers angenommen. Ueber dem Niederschlag stand eine rote Flüssigkeit. Nach dem Erkalten wurde das Trilaurin mit Aether ausgezogen; auch das Bromsilber wurde noch mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahiert. Dann wurde von den vereinigten, filtrierten Auszügen der Aether abdestilliert und das Trilaurin aus heissem Alkohol oftmals umkrystallisiert.

Das Trilaurin krystallisiert in schneeweissen, seidenglänzenden Nadeln aus. Es ist in kaltem, absolutem Alkohol kaum löslich, leicht dagegen in Aether, Chloroform, Petrolaether und Benzol. Erhitzt man es einige Grade über seinen Schmelzpunkt und lässt es an der Luft erkalten und wieder erhärten, so ist der Schmelzpunkt niedriger geworden. Bringt man es nun

in ein Wasserbad von 43°, so bleibt es fest; bei 43,5°—44,5° wird es weich und milchig und bei 45° schmilzt es.

Bei der Verbrennung lieferten:

I. 0,1141 gr Subst. 0,3065 gr CO_2 und 0,1180 gr H_2O
II. 0,1025 gr „ 0,2745 gr „ „ 0,1075 gr „

Berechnet für $C_{39}H_{74}O_6$:	Gefunden: I.	II.
C = 73,35 %;	73,26 %;	73,03 %;
H = 11,59 %;	11,49 %;	11,65 %;

Scheij fand für sein Trilaurin:

$d_4^{60} = 0{,}8944$ und $n_D^{60} = 1{,}44039$.

Ich beobachtete bei meinem synthetischen Trilaurin und beim Trilaurin aus Ol. Lauri dargestellt folgende Refractometergrade:

Synth. Trilaurin:	Trilaurin aus Ol. Lauri:
bei 36° = 36 Refr.-Grade;	— Refr.-Grade.
„ 40° = 34 „ „	34 „ „
„ 45° = 31,5 „ „	31,8 „ „
„ 48° = 29,8 „ „	— „ „
„ 50° = 29 „ „	29 „ „
„ 55° = 26,2 „ „	26 „ „
„ 60° = 24 „ „	24,3 „ „
„ 65° = 21,3 „ „	21,4 „ „
„ 70° = 18,5 „ „	18,5 „ „
„ 75° = 16,3 „ „	16,2 „ „
„ 80° = 13,5 „ „	— „ „

Daraus folgt der Temperaturcoëfficient 0,511 und $n_D^{100} = 1{,}42464$.

Ich fand ferner $d_4^{100} = 0{,}8687$ und es berechnet sich $M_D = 311{,}8$, während ich aus Scheij's Werten $M_D = 314{,}1$ und nach Zecchini $M_D = 310{,}4$ berechnen würde.

Tripalmitin. $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$.

Das Tripalmitin, welches in grösserer oder geringerer Menge in den meisten Fetten vorkommt, sich auch besonders reichlich aus dem Palmöl gewinnen lässt, ist nicht nur aus Naturproducten, sondern auch synthetisch dargestellt worden. Indem ich mich auf die letztere Darstellungsmethode beschränke, berichtet die Litteratur, dass M. Berthelot[1]) das Tripalmitin durch Erhitzen von Monopalmitin (welches er durch Erhitzen von Glycerin mit Palmitinsäure erhalten hatte) mit dem 8—10fachen seines Gewichtes Palmitinsäure 8 Stunden lang bei 250° gewann. Um den Ueberschuss der Säure zu entfernen, löste er das Product in warmem Aether und behandelte es mit Kalkhydrat. Das Tripalmitin wurde mit warmem Aether ausgezogen. Es schmolz bei 61° und wurde bei 46° fest.

Chittenden und Smith[2]) haben ebenfalls Palmitinsäure und Glycerin im molekularen Verhältnis 4 Stunden lang zwischen 180° und 200° im geschlossenen Gefäss erhitzt. Das Product wurde mit Kalk behandelt und durch Aether extrahiert, nach dessen Verdampfen der Rückstand mit warmem Alkohol einmal ausgezogen, um das Mono- und Diacylin zu entfernen. Sie fanden nämlich einen grossen Unterschied hinsichtlich der Löslichkeit der Palmitine in Alkohol. Bei 21° lösen 100 Teile absoluten Alkohols von 0,787 specif. Gew. 0,0053 Teile Tripalmitin,

1) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **41**, p. 240 (1854).
2) Americ. chem. J. **6**, p. 230 (1884).

0,2097 Teile Dipalmitin und 4,1351 Teile Monopalmitin auf. Ihr Tripalmitin schmolz bei 61°—62° und wurde zwischen 47,5° und 48° wieder hart. Indessen haben sie andere Fractionsproducte erhalten, welche ihren Schmelzpunkt bei 63° und 64° hatten. Bezüglich des letzteren beobachteten sie, dass nach einmaligem Schmelzen und Wiedererhärten an der Luft der Schmelzpunkt bei 47° eintrat, indem es bei 45° milchig wurde; bei erhöhter Temperatur wurde es fest und schmolz wieder bei 64°.

Scheij[1]) erhitzte, wie ich bereits bei den anderen Triglyceriden erwähnte, das Glycerin mit der Säure auf 300° so lange, bis die Abspaltung von Wasser aufhörte, was 3 Tage beanspruchte. Die Destillation des Ueberschusses an Palmitinsäure stiess, selbst bei Anwendung der Boltwood'schen Pumpe (ähnlich wie bei Tristearin), auf grosse Schwierigkeiten, besonders da die Temperatur des Bades auf 300° erhöht werden musste. Daher hat er die Trennung mittels absoluten Alkohols vorgezogen. Er krystallisierte zunächst das Rohproduct mehrere Male mit absolutem Alkohol um, dann mit Petroläther und entfärbte es darauf mit Thierkohle. Schliesslich erhielt er das krystallisierte Tripalmitin vollkommen weiss mit einem Schmelzpunkt von 65,1°.

Mein Tripalmitin wurde genau in derselben beim Trilaurin beschriebenen Weise gewonnen und zeigte die Eigenschaften des reinen Esters. Das Tripalmitin ist eine weisse, krystallinische Masse. Es löst sich in warmem, absolutem Alkohol auf, ist indessen in kaltem

1) Rec. des trav. chim. des Pays.-Bas. **18**, p. 198 (1899).

Alkohol fast unlöslich; ebenso verhält es sich gegen Aether, Essigäther und Petroläther. Es ist etwas leichter löslich in Benzol; in Chloroform löst es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 70° erwärmt und wieder festgeworden, bleibt es bei 45° fest und schmilzt etwas über 45°, um wieder hart zu werden und wieder zu schmelzen bei 65°.

Bei der Verbrennung lieferten:

0,1335 gr Substanz 0,3975 gr CO_2 und 0,1452 gr H_2O.

Berechnet für $C_{51}H_{98}O_6$:	Gefunden:
C = 75,93 %;	75,99 %;
H = 12,16 %;	12,08 %.

Zur Verseifung erforderten:

0,9935 gr Subst. 7,4 ccm $^1/_2H_2SO_4$ = 100,05 %.
1,0815 gr „ 8,05 ccm „ = 100,07 %.
1,1055 gr „ 8,25 ccm „ = 100,2 %.

Scheij fand für sein ebenfalls aus Alkohol mehrmals umkrystallisiertes Tripalmitin $d_4^{80} = 0{,}8657$ und $n_D^{80} = 1{,}43807$.

Ich beobachtete:

bei 55° = 32 Refractometergrade
„ 60° = 29,2 „
„ 65° = 26,5 „
„ 70° = 24,1 „
„ 75° = 22 „
„ 80° = 19,2 „
„ 84° = 17 „

Die beobachteten Werthe führen zu dem Temperaturcoëfficienten 0,517.

Ferner ergeben sie $n_D^{100} = 1{,}4285$
$n_D^{80} = 1{,}4371$.

Daraus folgt $M_D = 406{,}9$, während sich nach

Zecchini M_D=402,21 und aus den von Scheij gefundenen Zahlen M_D=407,8 berechnet.

Tristearin. $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$.

Aus der Litteratur wird uns bekannt, dass zuerst M. Berthelot[1]) versuchte, das Tristearin, welches den Hauptbestandteil der meisten festen Fette ausmacht, herzustellen. Er erhitzte Monostearin, welches er durch Behandeln von Glycerin mit Stearinsäure in der Hitze erhalten hatte, mit der 15—20 fachen Menge seines Gewichtes Stearinsäure im geschlossenen Rohr drei Stunden lang auf 270°. Das Product dieser Einwirkung wurde nach Lösen in erwärmtem Aether eine Viertelstunde lang mit Kalkhydrat behandelt, alsdann das Tristearin durch siedenden Aether ausgezogen.

Heintz[2]) operierte ungefähr auf die gleiche Weise, indessen erhitzte er acht Stunden lang in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohr. Sein Tristearin schmolz bei 55° und erstarrte wieder etwas oberhalb dieser Temperatur, um bei 71,6° wieder zu schmelzen.

Scheij[3]) stellte es ähnlich der Gewinnung des Tributyrins dar, doch stiess er bei der Destillation des Ueberschusses der Stearinsäure, selbst bei Anwendung der Boltwood'schen Pumpe, auf grosse Schwierigkeiten, besonders da die Temperatur des Bades auf 300° erhöht werden musste. Er entfernte den Ueberschuss an Stearinsäure durch mehrfaches Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Alsdann

1) Ann. de Chim. et de Phys. (3) **41**, p. 228 (1854).

2) Pogg. Ann. **93**, p. 436 (1854).

3) Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, **18**, p. 199.

wurde das Tristearin solange aus Petroläther umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöhte. Er wurde auf 71,6° festgestellt.

Auch diesen Ester gewann ich leicht in völlig reinem Zustande auf dem beim Trilaurin ausführlich geschilderten Wege.

Das Tristearin bildet eine weisse, krystallinische Masse, welche in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem dagegen löslich ist. Ebenso lösen Aether und Petroläther in der Kälte fast nichts, selbst in siedendem Aether ist es wenig löslich, etwas mehr in warmem Petroläther. Benzol und noch mehr Chloroform lösen Tristearin bei gewöhnlicher Temperatur. Das geschmolzene und wieder hartgewordene Tristearin schmilzt bei 55° und wird dann sofort wieder hart und schmilzt dann endlich wieder bei 71,6°.

Bei der Verseifung gebrauchten:

0,7622 gr Subst. 5,15 ccm $^1/_2H_2SO_4 = 100{,}22\,\%$

1,3540 gr „ 9,1 ccm „ = 99,69 %

1,2195 gr „ 8,25 ccm „ = 100,34 %.

Mithin entspricht es der Reinheit von 100,085 %.

Scheij fand für den zuerst aus Alkohol, dann aus Petroläther umkrystallisierten Körper

$$d_4^{80} = 0{,}8621 \text{ und}$$

$$n_D^{80} = 1{,}43987.$$

Meine Messungen ergaben bei:

55° = 34 Refractometergrade

65° = 29 „

70° = 26,3 „

75° = 24,5 „

79° = 22 „

Aus diesen Werten berechnet sich der Temperaturcoefficient 0,5 und

$$n_D^{100} = 1{,}43117$$

$$n_D^{80} = 1{,}43884$$

Daraus ergiebt sich $M_D = 449{,}1$, während sich nach Zecchini $M_D = 448{,}1$ und aus den von Scheij gefundenen Werthen $M_D = 454{,}1$ berechnet.

Triolein. $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$.

Das Triolein entsteht nach Berthelot[1]), wenn man Glycerin mit dem gleichen Gewicht Oelsäure auf 200° C erhitzt, darauf die gebildete Fettschicht abgiesst und wieder mit dem 15—20 fachen Gewicht Oelsäure vermischt. Nachdem diese Mischung auf's Neue 4 Stunden lang auf 240° erhitzt ist, behandelt man sie in der beim Kapitel „Tristearin" angegebenen Weise mit Kalk und Aether, digeriert die ätherische Lösung mit Thierkohle, dampft auf ein geringes Volumen ein und versetzt die rückständige Flüssigkeit mit dem 8—10 fachen Volumen gewöhnlichen Alkohols. Das Triolein wird dadurch ausgeschieden. Man sammelt es auf einem Filter und trocknet im Vacuum.

Das Triolein ist eine farb-, geruch- und geschmacklose, neutrale Flüssigkeit von 0,9 specif. Gewicht, unlöslich in Wasser und verdünntem Alkohol, leicht löslich in absolutem Alkohol und Aether. Es ist bei 0° C. noch flüssig, erstarrt aber bei niederen Kältegraden. Es lässt sich, nach Kolbe[2]), im luftleeren

1) Chim. organ. synth. **2**, 81 und Ann. de Chim. et de Phys. (3) **41**, 251.

2) Kolbe's Lehrb. der org. Chem. **2**, 25 etc.

Raum durch behutsames Erhitzen überdestillieren. Bleioxyd zerlegt es langsam in ölsaures Bleioxyd und Glycerin. Auch durch kohlensaures Natron und Salzsäure wird das Triolein viel langsamer und schwieriger zersetzt, als Tristearin und Tripalmitin.

Einigermaassen rein erhält man, nach Kerweyck[1]), das Triolein aus kalt gepresstem Baumöl dadurch, dass man es mit Natronlauge unter öfterem Umschütteln stehen lässt. Hierdurch wird alles Tristearin, Tripalmitin etc. verseift, das Triolein aber nur wenig angegriffen. Man vermischt dann das Gemenge mit schwachem Weingeist, worin sich die gebildeten Seifen auflösen, das unveränderte Triolein aber abgeschieden wird und dann auf der Oberfläche schwimmt. Man dekantiert und behandelt es von Neuem mit der gleichen Gewichtsmenge schwachen Weingeist. Da es meist eine schwach-gelbliche Farbe besitzt, so digeriert man es noch 24 Stunden lang mit Thierkohle und filtriert. Das durchlaufende Triolein ist vollkommen klar und farblos.

Bei der Darstellung des Trioleins verfuhr ich, wie es beim Trilaurin geschildert worden ist, indem ich ölsaures Silber mit Allyltribromid bei Gegenwart von Xylol erhitzte. Die Umsetzung erfolgt hierbei offensichtlich ebenfalls in glatter Weise; es ist aber bisher noch nicht gelungen, aus dem Rohprodukt das Triolein in chemisch reinem Zustande zu isolieren. Ich habe daher für die folgenden Versuche ein von „Merck“ gekauftes Olein verwendet, dessen Jodzahl nahezu mit der für Triolein berechneten übereinstimmte. Die

1) Kolbe's Lehrb. der org. Chem. 2, 25 etc.

berechnete Jodzahl für Triolein ist 83,8, gefunden wurde 80,0.

Ich beobachtete bei diesem Präparate

bei $18^0 = 66$ Refractometergrade
„ $20^0 = 65$ „
„ $32^0 = 58$ „
„ $55^0 = 45{,}5$ „
„ $60^0 = 43$ „
„ $80^0 = 32$ „

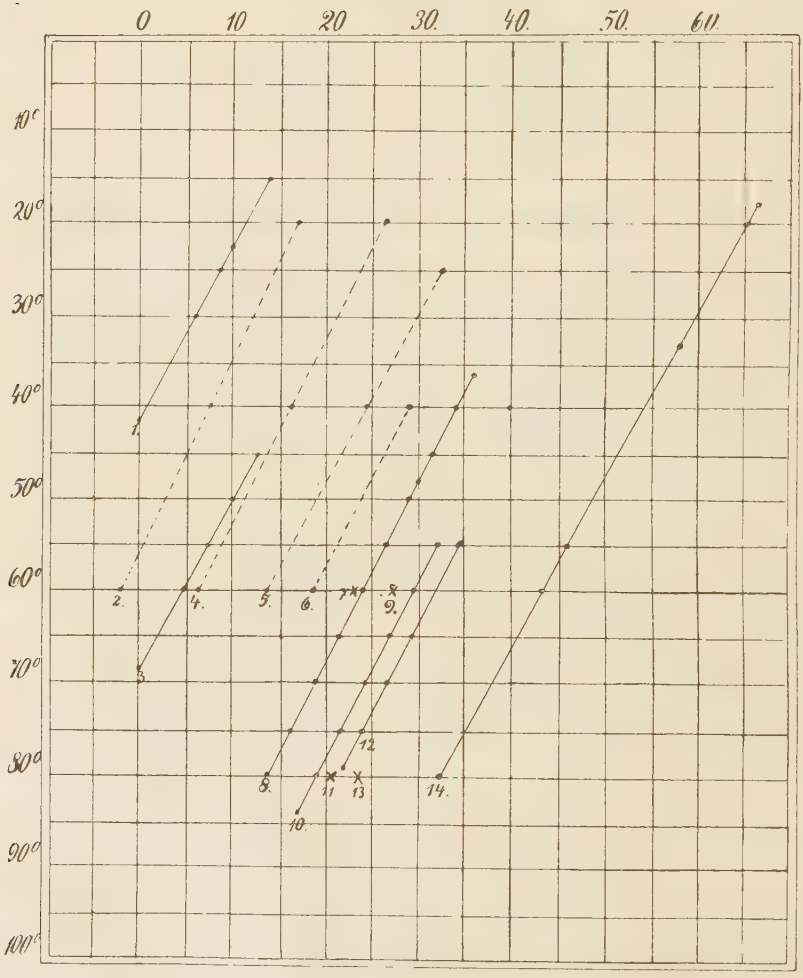
Der Temperaturcoëfficient berechnet sich zu 0,548.

Es besass also $n_D^{18} = 1{,}46974$. Sein specif. Gew. betrug 0,91535 bei 18^0. Daraus berechnet sich $M_D = 453{,}6$, während man nach der Berechnung mittels der Zecchini'schen Atomrefractionsdaten nur $M_D = 447{,}21$ erwarten sollte. Dem chemischreinen Olein wird jedenfalls ein etwas geringeres Brechungsvermögen zukommen. Indessen gestatten die bisher erzielten Ergebnisse immerhin bereits die erwähnten Fragen nach dem Parallelismus zwischen Refraction und Jodzahl bezüglich der Reichert-Meissl'schen Zahl, sowie zwischen dieser und dem Temperaturcoëfficienten zu discutieren.

Der Uebersicht halber stelle ich die von mir und von Scheij erhaltenen Daten in der folgenden Tafel zusammen, in der die Vertikallinien die Scalen-

teilen des A b b é'schen Butterrefractometers, die Horizontallinien die zugehörigen Temperaturgrade bedeuten.

Tafel I.



In dieser Tafel bedeuten:

1. Triacetin v. V.
2. Tributyrin Sch.

3. Tributyrin v. V.
4. Tricaproin Sch.
5. Tricaprylin Sch.
6. Tricaprin Sch.
7. Trilaurin Sch.
8. Trilaurin v. V.
9. Trimyristin Sch.
10. Tripalmitin v. V.
11. Tripalmitin Sch.
12. Tristearin v. V.
13. Tristearin Sch.
14. Triolein „Merck“ v. V.

Zusammenhang zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl, Jodzahl und Refraction.

Ein Blick auf die Tafel I lehrt, dass die Triglyceride der niederen Fettsäuren, welche für das Butterfett besonders charakteristisch sind, kleinere Refractometeranzeigen geben als bei gleicher Temperatur die der höheren Fettsäuren, dass aber bei gleicher Temperatur und gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül die Glyceride ungesättigter Säuren grössere Refractometeranzeigen besitzen, als die der gesättigten Säuren. Dass trotzdem eine Parallelität zwischen der Reichert-Meisl'schen Zahl und der Refractometerzahl nicht erwartet werden darf, wohl aber zwischen der Jodzahl und Refractometerzahl stattfinden muss. Das lehrt folgende Betrachtung, deren Richtigkeit leicht durch den Versuch erhärtet werden kann.

Nehme ich für Naturbutterfett 25,7 und 38 als die äussersten, unter normalen Verhältnissen für die Jodzahl beobachteten Werte an, und berechne ich diese Jodzahlen auf Prozente des Butterfettes an Triolein, so ergiebt sich ein Oleingehalt, der zwischen 29,81 und 44,08 % Triolein schwankt. Die Schwankungsgrenze beträgt also rund 15 %. Setze ich ferner als äusserste Grenzen, welche bei normalem Butterfett für die Reichert-Meissl'sche Zahl beobachtet sind, 19 und 34, so entspräche das, auf Tributyrin umgerechnet, 3,8—6,8 % Tributyrin im Butterfett, also eine Schwankung im Prozentgehalt von höchstens 3 %. Thatsächlich wird die zur Beobachtung kommende Schwankung erheblich kleiner sein, weil neben dem Tributyrin noch andere Triglyceride flüchtiger Fettsäuren in wechselndem Verhältnis vorhanden sind. So fanden

C. Koefoed[1]):	und Browne[2]):
Caprinsäure 2 %	„ 0,32 %
Caprylsäure 0,5 %	„ 0,49 %
Capronsäure 2 %	„ 2,09 %
Buttersäure 1,5 %	„ 5,45 %

Zur Aufklärung des Einflusses der Jodzahl und der Reichert-Meissl'schen Zahl auf die Refraction habe ich folgende Messungen ausgeführt:

1) Ein Gemisch gleicher Teile Palmitin und Stearin zeigte

bei 50° = 35,6 Refractometergrade
„ 60° = 30,5 „
„ 65° = 28 „

1) Chem. Centralbl. 1891, **2**, 918.

2) J. of the Am. Chem. Soc. 1899, 822.

bei 69°=26 Refractometergrade
„ 74°=23,5 „

2) Palmitin 38,2 %; Stearin 38,2 %; Olein 23,6 % zeigte

bei 45°=41,5 Refractometergrade
„ 50°=39 „
„ 60°=34 „
„ 65°=31 „
„ 70°=28,5 „

3) Palmitin 34,28 %, Stearin 34,28 %; Olein 31,44 % zeigte

bei 50°=40 Refractometergrade
„ 55°=37 „
„ 60°=34,5 „
„ 65°=32 „
„ 70 =29 „
„ 75 =26,5 „

4) Palmitin 32,4 %; Stearin 32,5 %; Olein 29,77 %; Butyrin 5,23 % zeigte

bei 45°=40,3 Refractometergrade
„ 50°=37,7 „
„ 55°=35 „
„ 60°=32,5 „
„ 65°=30 „
„ 70°=27,3 „
„ 75°=24,5 „

5) Palmitin 30,35 %; Stearin 30,35 %; Olein 27,82 %; Butyrin 11,48 % zeigte

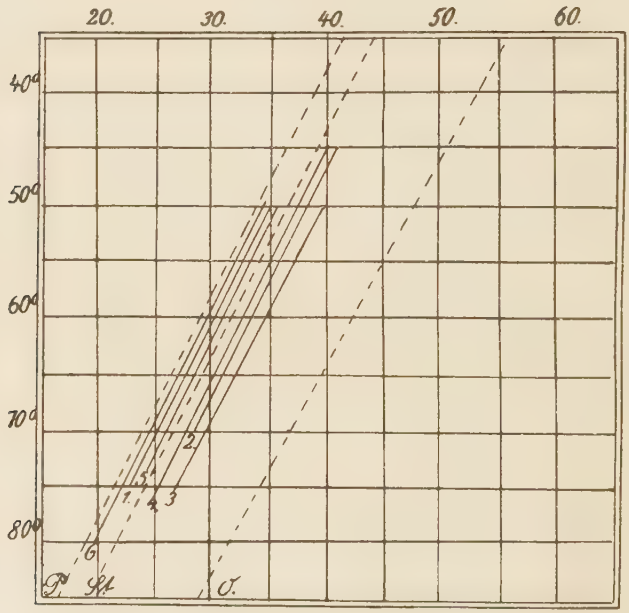
bei 50°=36,2 Refractometergrade
„ 60°=30,8 „
„ 65°=28 „
„ 73°=24 „

6) Palmitin 27,05 %; Stearin 27,05 %; Olein 24,82 %; Butyrin 21,08 % zeigte

bei 49°=35 Refractometergrade
„ 60°=29 „
„ 70°=23,6 „
„ 77°=20 „

Diese Ergebnisse werden durch folgende Tafel veranschaulicht:

Taf. II.



Die Versuche zeigen, dass, wenn man einem Gemisch gleicher Teile von Palmitin und Stearin 31,5 % Olein zusetzt, es eines Zusatzes von ungefähr 11,5 % Butyrin bedarf, um annähernd die ursprüngliche Refraction des Palmitin-Stearin-Gemisches wiederherzustellen.

Es erhellt also ohne weiteres, dass man mit

wachsender Jodzahl ein Ansteigen der Refractometeranzeige beobachten muss, dass aber durch das Ansteigen der Reichert-Meissl'schen Zahl nur so geringe Refractionsänderungen bewirkt werden können, dass diese durch die Aenderungen im Oleingehalt verdeckt werden. In diesen beiden Punkten befinden sich also Theorie und Praxis in bester Uebereinstimmung. Bei der Wahl der Verhältniszahlen für die vorstehenden Untersuchungen hatte ich mich von den bislang fast allgemein angenommenen Angaben über die Zusammensetzung des Butterfettes leiten lassen, wie sie z. B. Benedict-Ulzer[1]) angeben. Ich war überrascht, zu beobachten, dass meine Mischungen, die der Zusammensetzung des Butterfettes entsprachen, aber auch die mit erheblich grösserem Butyringehalt einen Erstarrungspunkt aufwiesen, der beträchtlich über dem des Butterfettes lag. Nun verdanke ich Koefoed[2]) und kürzlich Browne[3]) die Mitteilung, dass die Zusammensetzung des Butterfettes eine wesentlich andere ist, als man bisher annahm. Der letztere fand an Triglyceriden der

Dioxystearinsäure	1,04 %
Oelsäure	33,95 „
Stearinsäure	**1,91** „
Palmitinsäure	40,51 „
Myristinsäure	**10,44** „
Laurinsäure	2,73 „
Caprinsäure	0,34 „

1) Analyse der Fette u. Wachsarten, III. Aufl. p. 566.

2) a. a. O.

3) a. a. O. 823.

Caprylsäure	0,53 %
Capronsäure	2,32 „
Buttersäure	6,23 „

in einem Butterfett, dessen Naturreinheit zweifellos ist, während Koefoed sogar 20,13 % Myristinsäure als Triglycerid gefunden hat. Da es keine Schwierigkeiten machte, aus den unlöslichen Fettsäuren von 100 gr Butterfett durch Destillation im Vacuum 7 gr reiner Fraction zu gewinnen, welche die Refraction der Myristinsäure zeigte, wiederholte ich die obigen Versuche in der Weise, dass ich das Mischungsverhältnis der Hauptbestandteile des Butterfettes etwa in dem von Browne angegebenen Verhältnis wählte. Der Versuch hatte folgendes Ergebnis:

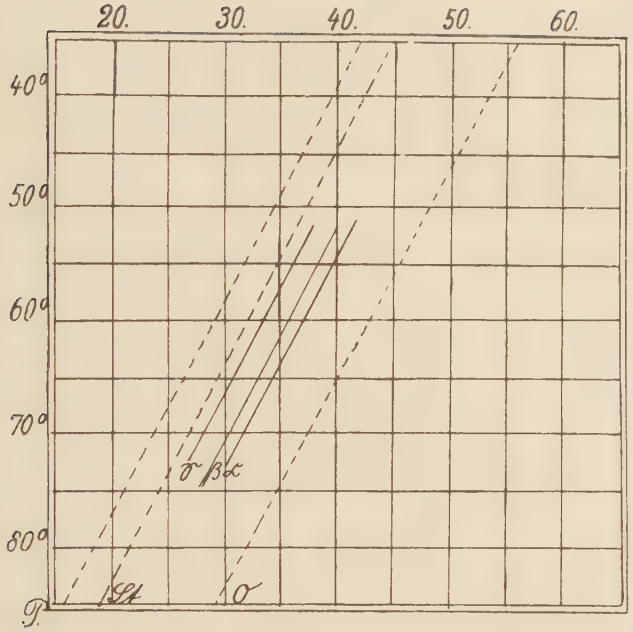
Procentgehalt an:

Palmitin,	Olein,	Myristin,	Butyrin,	Temp.,	Refr.-Grade
α 55,05;	44,95;	—	—	65°;	34;
				62°;	36;
β 48,74;	39,78;	11,48;	—	62,5°;	34,6;
γ 44,99;	36,72:	10,59;	7,70;	62,5°;	32;
				55°;	36.

In graphischer Darstellung liefern diese Beobachtungen die nebenstehende Tafel III.

Auch bei diesen Versuchen fand ich den Erstarrungspunkt erheblich höher, als bei Butterfett. Bezüglich eines Erklärungsversuches für diese Erscheinung verweise ich auf die Schlusssätze der Einleitung.

Tafel III.



Der Temperaturcoëfficient und die Reichert-Meissl'sche Zahl.

Dass das Brechungsvermögen von der Temperatur abhängig ist, ist lange bekannt. Den Einfluss der Temperatur auf die Ablenkung für die verschiedenen Fette bei der Untersuchung im Zeiss'schen Butterrefractometer hat wohl zuerst Mansfeld[1]) festgestellt. Dass man den Temperaturcoëfficienten nicht durch einfaches Abkühlenlassen des Refractometers Grad für Grad feststellen kann, namentlich

1) Forschungsber. 1894, 68.

nicht bei höheren Temperaturen, lehrt ein Blick auf Mansfeld's Originalangaben, bei denen Differenzen von 0,25—1 Scalenteil für 1° C. bei demselben Butterfett vorkommen. Das Thermometer giebt da eben die Temperatur des Kühlwassers, aber nicht die des untersuchten Fettes an.

Mansfeld bestimmt daher ganz richtig den mittleren Temperaturcoëfficienten, den er für Butterfett zu 0,53, für Margarine zu 0,52, für Schweinefett zu 0,57, für Rindstalg zu 0,55, für Cacaofett zu 0,5, für Olivenöl zu 0,75, für Sesamöl zu 0,88 und für Cottonöl zu 0,58 angiebt. Auf den Druckfehler beim Olivenöl weist schon Halenke[1]) hin, aber auch die Angabe beim Sesamöl muss offenbar in 0,58 verbessert werden.

Man kann mit dem Butterrefractometer nur dann richtig arbeiten, wenn man das den Apparat durchströmende Wasser auf constanter Temperatur hält und die Refractometergrade erst dann abliest, wenn man eine constantbleibende Ablenkung beobachtet. Aus der Nichtbeachtung dieser Regel erkläre ich mir die abweichenden Ergebnisse, über welche Beckurts und Heiler[2]) berichten. Während diese Forscher den Parallelismus zwischen Jodzahl und Refraction bestätigen, beobachteten sie keinen solchen zwischen Refraction und Reichert-Meissl'scher Zahl. Wohl aber glauben sie einen solchen zwischen dieser und dem Temperaturcoëfficienten nachgewiesen zu haben. Der Temperaturcoëfficient beträgt nach ihnen für

1) Forschungsber. 1894, 469.

2) Arch. der Pharm. **233**, 425 ff.

Butter 0,54—0,58, bei fetten Oelen fanden sie zum Teil noch grössere Differenzen, die beispielsweise beim Sesamöl 0,7 Scalenteile für 1° betrugen.

Die Temperaturcoëfficienten für die bisher untersuchten Triglyceride stimmen, wie Tafel I zeigt, nahezu überein. Man konnte daraus wohl schliessen, dass auch *die* Fette, die wesentlich aus den bisher untersuchten Glyceriden bestehen, nahezu übereinstimmende Temperaturcoëfficienten besitzen müssten.

Meine Gemische aus Palmitin-Stearin-Olein mit wechselnden Mengen (etwa 5,11 und 21 %) Butyrin hätten aber einen Zusammenhang zwischen Reichert-Meissl'scher Zahl und Temperaturcoëfficienten evident machen müssen; statt dessen zeigten die Mischungen 4, 5 und 6 (auf Tafel II) Temperaturcoëfficienten von 0,526; 0,530; 0,535.

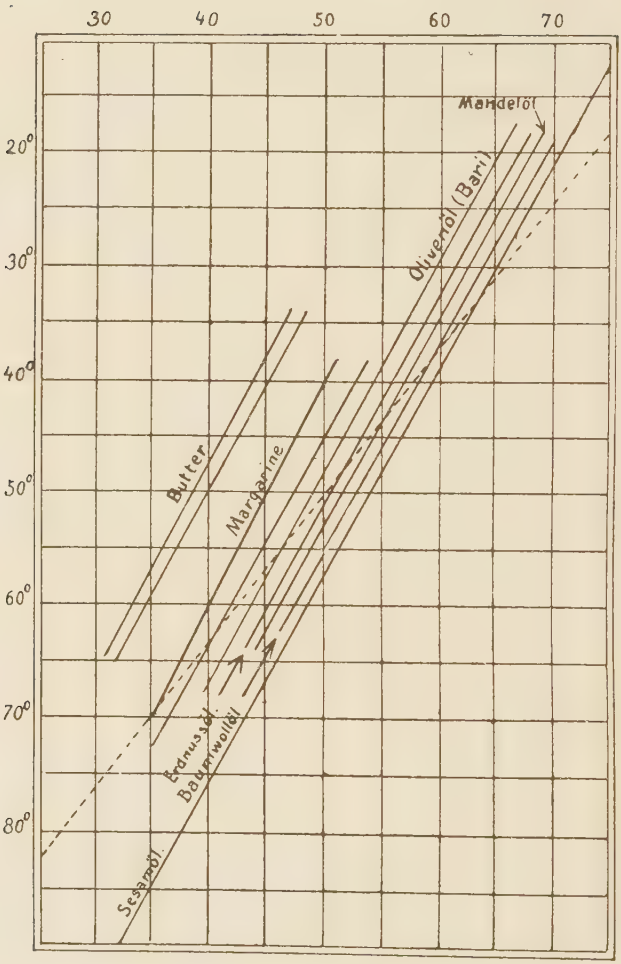
Aber auch bei Naturbutter fand ich keine Parallelität; ich bestimmte z. B.

R. M. Z.:	Temperaturcoëfficient:
1) 30,68;	0,515;
2) 20,45;	0,521;
3) 24,0;	0,524;

Im Mittel einer Anzahl von Butterproben fand ich den Temperaturcoëfficienten = 0,516; für Margarine 0,526; für Erdnussöl 0,546; für ein Bari-Olivenöl 0,547; für Mandelöl 0,549; für Baumwollöl 0,569 und für Sesamöl 0,571.

Auf der folgenden Tafel sind für diese Fette und Oele die von mir beobachteten Refractionskurven eingetragen; die punktierte Linie würde die Sesamölkurve sein, wenn das Sesamöl thatsächlich den Temperaturcoëfficienten 7,7 besässe.

Tafel IV.



Hinsichtlich der Verwendbarkeit zur Vorprüfung von Butter und Margarine haben meine Untersuchungen nichts ergeben, was diese Anwendung als irrationell erkennen liesse. Darüber hat ja aber die Praxis selbst zu entscheiden. Nach meiner Ueberzeugung wird viel mehr sich das Butterrefractometer immer-

mehr in Zukunft bei den Butter- und Margarineuntersuchungen einbürgern.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. R. Anschütz, Direktor des chemischen Institutes der Universität Bonn, für das liebenswürdige Wohlwollen und für sein stets reges Interesse an meiner Arbeit herzlichst zu danken.

Vor allem fühle ich mich gedrungen, Herrn Professor Dr. A. Partheil, Direktor des pharmazeutischen Apparates der Universität Bonn, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, für seine lebhafte Anteilnahme und stete allseitige Unterstützung mit Rat und That meinen innigsten Dank abzustatten.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Johannes von Velsen, am 10. Juli 1856 zu Friemersheim im Kreise Moers.

Durch Privatunterricht vorgebildet, besuchte ich die Königl. Gymnasien in Moers und Duisburg. Letzteres verliess ich im Herbst 1876 mit dem Zeugnis der Reife für Obersecunda bezw. der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst. Alsdann wandte ich mich der pharmaceutischen Laufbahn zu und absolvierte meine Lehrzeit von 1876—1879 in Iserlohn, die dreijährige Konditionszeit in Odenkirchen, Hünshoven—Geilenkirchen, Düsseldorf und Minden i. W. Ostern 1883 bezog ich die Universität Bonn, woselbst ich im Dezember 1884 die pharmaceutische Staatsprüfung ablegte.

Meine damaligen Lehrer an der Bonner Hochschule waren die Herren Professoren: Clausius †, Kekulé von Stradonitz†, Klinger, Strasburger, Schmitz† und Wallach.

In den Jahren 1885—1890 leitete ich als Verwalter die Apotheken in Homberg a. Rhein und Remscheid-Hasten. Darauf erwarb ich käuflich die Apotheke in Kaiserswerth am Rhein und errichtete 1892 die Filial-Apotheke in Huckingen-Grossenbaum. Im Jahre 1895 musste ich krankheitshalber mein Geschäft verkaufen.

Aus Liebe zur Wissenschaft kehrte ich im Herbst

1895 an die Bonner Hochschule zurück und begann wiederum durch Besuch der Vorlesungen und durch praktische Thätigkeit im Chemischen Institut meine Kenntnisse zu erweitern.

Meine Lehrer an der hiesigen Universität für meine zweite Studienzeit waren die Herren Professoren: Anschütz, Bender†, Bredt, Clemen, Curtius, Heusler, Kayser, Kekulé von Stradonitz†, Laspeyres, Partheil und Strasburger.

Vorliegende Arbeit über

„Die Triglyceride und die Grundlagen der refractometrischen Butteruntersuchung“ habe ich auf Veranlassung und unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Partheil, Direktors des pharmaceutischen Apparates, ausgeführt.

Thesen.

I. Die Darstelluug der Triglyceride der Fettsäuren aus dem Allyltribromid bietet eine grössere Gewähr der Reinheit derselben, als die Methode der Destillation von Glycerin mit den freien Säuren.

II. Der im Vergleich mit anderen Fetten geringe Gehalt des Butterfettes an Tristearin dürfte zu einer analytischen Unterscheidung von Butter und Margarine benutzt werden können.

III. Als erste Oxydationsprodukte der Anilin- und Pyridinbasen sind die Anilin- und Pyridinoxyde aufzufassen.

IV. Bei der nassen Autoxydation ist die intermediäre Bildung von Wasserstoffsuperoxyd anzunehmen.

V. Die Amylum-Körnchen der Stärkescheide dienen ebensowohl als Baumaterial zur mechanischen Verstärkung der angrenzenden Gewebe, wie der Perception des geotropischen Reizes.